

M/40009-US
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



10

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 73/02, D21H 17/55, 17/56</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14873 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Juli 1994 (07.07.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03573 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1993 (16.12.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 44 194.3 24. December 1992 (24.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHERR, Guenter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, D-67065 Ludwigshafen (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). MOENCH, Dietmar [DE/DE]; Haselnussweg 9, D-69469 Weinheim (DE). LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn-Strasse 37, D-69123 Heidelberg (DE). WEISER, Juergen [DE/DE]; Panoramastrasse 39, D-69189 Schriesheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: WATER-SOLUBLE CONDENSATION PRODUCTS OF COMPOUNDS CONTAINING AMINO GROUPS WITH CROSS-LINKING AGENTS, METHOD OF PREPARING THEM AND THEIR USE</p>		
<p>(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE KONDENSATIONSPRODUKTE AUS AMINOGRUPPEN ENTHALTENDEN VERBINDUNGEN UND VERNETZERN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Described are water-soluble condensation products of compounds containing amino groups with cross-linking agents, the condensation products being obtained by reacting (a) polyalkylene polyamines, polyamidoamines, polyamidoamines to which ethylenimine has been grafted, polyetheramines and mixtures of these compounds; (b) monoethylenically unsaturated carboxylic acids, the salts, esters, amides or nitriles of monoethylenically unsaturated carboxylic acids, chlorocarboxylic acids and/or glycidyl compounds such as glycidic acid, glycidylamide or glycidic-acid esters and (c) at least bifunctional cross-linking agents with, as the cross-linking group, a halohydrin, glycidyl, aziridine or isocyanate unit or a halogen atom, to give water-soluble condensation products with a viscosity, measured in 20 % by wt. aqueous solution at 20 °C, of at least 100 mPas. Also described are a method of preparing the water-soluble condensation products by reacting the above compounds of groups (a), (b) and (c) as well as the use of the condensation products as water-removal, flocculation and retention agents in the manufacture of paper.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Vernetzern, die erhältlich sind durch Umsetzung von (a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen, (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidylestern und (c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20 gew.-% iger wäßriger Lösung bei 20 °C eine Viskosität von mindestens von 100 mPas haben, Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Kondensationsprodukte durch Umsetzung der obengenannten Verbindungen der Gruppen (a), (b) und (c) und Verwendung der Kondensationsprodukte als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Vernetzern, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen von mindestens bifunktionellen Vernetzern, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Derivaten und mindestens bifunktionellen Vernetzern zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, und Verwendung der Kondensationsprodukte als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier.

Aus der US-A-4 144 123 ist ein Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten bekannt, bei dem man Polyamidoamine mit Ethylenimin pfropft und die so erhältlichen Umsetzungsprodukte mit α, ω -Bis(chlorhydrin)ethern von Polyalkylenoxyden bei Temperaturen von 20 bis 100°C reagieren läßt und die Reaktion bis zur Bildung hochmolekularer, gerade noch wasserlöslicher Harze führt, die - gemessen bei 20°C in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung - eine Viskosität von mehr als 300 mPas aufweisen. Die so erhältlichen Kondensationsprodukte werden als Retentions-, Flockungs- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung verwendet.

Aus der US-A-4 066 494 ist die Verwendung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten auf Basis von Polyalkylenpolyaminen als Entwässerungsbeschleuniger und Retentionsmittel in der Papierindustrie bekannt. Die stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte werden durch Umsetzung von Polyalkylenpolyaminen, die 15 bis 500 Alkylenimin-Einheiten enthalten, mit α, ω -Chlorhydrinethern von Polyethylenoxyden, die 18 bis 90 Ethylenoxyd-Einheiten enthalten, bei 20 bis 100°C unter Bildung hochmolekularer, noch wasserlöslicher Harze hergestellt.

Aus der DE-C-2 916 356 ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyetheraminen bekannt, bei dem man Di- oder Polyamine mit 2 bis 10 Stickstoffatomen mit Chlorhydrinethern aus 1 Mol eines zweiwertigen Alkohols mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, deren Ethoxylierungsprodukten, die bis zu 18 Ethylenoxyd-Einheiten enthalten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, und mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin zunächst in polaren, mit Wasser mischbaren Lösemitteln in Abwesenheit von Wasser oder unter weitgehendem Ausschluß von Wasser bei

Temperaturen von 110 bis 200°C kondensiert und dann eine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbase in einer solchen Menge zugibt, um mindestens 20 % des bei der Kondensation entstehenden Chlorwasserstoffs zu neutralisieren. Im Anschluß daran erfolgt noch eine
 5 Nachkondensation. Die Kondensationsprodukte werden als Flockungs-, Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

Von den oben beschriebenen Kondensationsprodukten haben sich insbesondere die aus der US-A-4 144 123 bekannten Stoffe in der Praxis als Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung bewährt. Sämtliche obengenannten Kondensationsprodukte verlieren jedoch an Wirksamkeit, wenn sie bei der Papierherstellung im sauren pH-Bereich in Gegenwart höherer Alaunmengen einge-
 15 setzt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, für die Papierherstellung ein Prozeßhilfsmittel zur Verfügung zu stellen, das gegenüber den bekannten Stoffen eine bessere Wirksamkeit im sauren pH-Bereich besitzt.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst mit wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen
 25 und mindestens bifunktionellen Vernetzern, wobei die Kondensationsprodukte erhältlich sind durch Umsetzung von

(a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen
 30 der genannten Verbindungen mit

(b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen
 35 der Formel



40

in der

X = -NH₂, -OMe, -OR

Me = H, Na, K, Ammonium und

R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeuten

45

und

3

- (c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe einer Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.

- Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten der oben beschriebenen Art, wenn man die Verbindungen (a) mit den Verbindungen (b) umsetzt und die Umsetzungsprodukte anschließend mit den Verbindungen (c) zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten reagieren läßt, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben oder die Verbindungen (b) und (c) gleichzeitig mit den Verbindungen (a) umsetzt. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.
- Als Komponente (a) kommen Polyalkylenpolyamine in Betracht. Unter Polyalkylenpolyaminen sollen im vorliegenden Zusammenhang Verbindungen verstanden werden, die mindestens 3 Stickstoffatome enthalten, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin, Diaminopropylethyldiamin, Trisaminopropylamin und Polyethylenimine. Die Polyethylenimine haben vorzugsweise eine mittlere Molmasse (M_w) von mindestens 300. Die mittlere Molmasse der Polyethylenimine kann bis zu 1000000 betragen. Technisch von besonderem Interesse ist der Einsatz von Polyethyleniminen mit mittleren Molmassen von 1200 bis 25000.
- Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (a) sind Polyamidoamine. Man erhält sie beispielsweise bei der Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Carbonsäuren einsetzen, z.B. Mischungen aus Adipinsäure und Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure. Bevorzugt verwendet man Adipinsäure zur Herstellung der Polyamidoamine. Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, wurden oben bereits genannt, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethyldiamin und Bis-Aminopropylethyldiamin. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Herstellung der Polyamidoamine erfolgt vorzugsweise in Substanz,

kann jedoch auch gegebenenfalls in inerten Lösemitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen erfolgt bei höheren Temperaturen, z.B. in dem Bereich von 120 bis 220°C. Das bei der Reaktion gebildete Wasser
5 wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man üblicherweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyami-
10 doamine weisen primäre und sekundäre NH-Gruppen auf und sind in Wasser löslich.

Als Komponente (a) kommen außerdem mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine in Betracht. Produkte dieser Art sind dadurch her-
15 stellbar, daß man Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren, z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bortrifluoridetherat, auf die oben beschriebenen Polyamidoamine einwirken läßt. Unter den geschilderten Bedingungen wird Ethylenimin auf das Polyamidoamin aufgepfropft. Beispielsweise kann man pro basischer
20 Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 10 Ethylenimineinheiten aufpfropfen, d.h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins setzt man etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (a) sind Polyetheramine. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise aus der eingangs genannten DE-C-2 916 356 bekannt. Wie dort angegeben ist, erhält man Polyetheramine durch Kondensieren von Di- und Polyaminen mit Chlorhydrinethern bei höheren Temperaturen. Die Polyamine können bis zu 10 Stickstoffatome enthalten. Die Chlorhydrinether
30 werden beispielsweise durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, den Alkoxilierungsprodukten dieser Alkohole mit bis zu 60 Alkylenoxideinheiten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, Erythrit oder Pentaerythrit mit Epichlorhydrin hergestellt. Pro Mol eines der
35 genannten Alkohole setzt man mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin ein. Die Umsetzung der Di- und Polyamine mit den Chlorhydrinethern wird üblicherweise bei Temperaturen von 10 bis 200°C durchgeführt.

40 Polyetherpolyamine werden außerdem durch Kondensieren von Diethanolamin oder Triethanolamin nach bekannten Verfahren erhalten, vgl. US-A-4 404 362, US-A-4 459 220 und US-A-2 407 895.

Die oben beschriebenen Polyalkylenpolyamine können partiell amidiert sein. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Reaktion von Polyalkylenpolyaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden herge-

stellt. Die Polyalkylenpolyamine werden für die nachfolgenden Reaktionen vorzugsweise zu 1 bis 30, meistens nur bis zu 20 % amidiert. Die amidierten Polyalkylenpolyamine müssen nämlich noch freie NH-Gruppen aufweisen, damit sie mit den Verbindungen (b) 5 und (c) umgesetzt werden können. Für die Amidierung der Polyalkylenpolyamine kann man beispielsweise Carbonsäuren mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen einsetzen. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzolsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und 10 Behensäure. Eine Amidierung kann beispielsweise auch durch Umsetzung der Polyalkylenpolyamine mit Alkyldiketen vorgenommen werden.

Die Polyalkylenpolyamine können auch in teilweise quaternierter 15 Form als Verbindung der Gruppe (a) zum Einsatz gelangen. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Alkylhalogenide, wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Epichlorhydrin, Hexylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und Benzylchlorid. Falls quaternierte Polyalkylenpolyamine als Verbindung der Gruppe 20 (a) eingesetzt werden, beträgt der Grad der Quaternierung vorzugsweise 1 bis 30, üblicherweise nur bis zu 20 %, damit noch genügend freie NH-Gruppen für die Folgereaktionen zur Verfügung stehen.

25 Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man vorzugsweise Polyethylenimine eines mittleren Molekulargewichts von 1200 bis 25000, Polyamidoamine, die mit Ethylenimin gefropft sind und bis maximal 20 % amidierte Polyethylenimine.

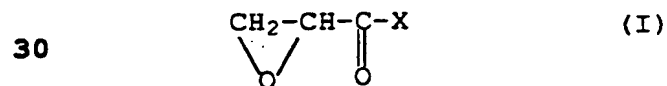
30 Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, die als Komponente (b) in Betracht kommen, haben beispielsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Acylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, 35 Fumarsäure, Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Zitrakonsäure, Ölsäure und Linolensäure. Vorzugsweise werden aus dieser Gruppe von Säuren Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure eingesetzt. Die Salze der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, die ebenfalls als Verbindungen der Gruppe (b) in Betracht kommen, leiten 40 sich von den Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen der genannten Säuren ab. Praktische Bedeutung haben vor allem die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von Aminen oder Aminderivaten wie Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin ableiten. Von 45 den Erdalkalisalzen kommen vor allem Magnesium- und Calciumsalze der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in Betracht.

Die Ester der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren leiten sich beispielsweise von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 oder zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ab, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäureisobutylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Palmitylacrylat, Laurylacrylat, Diarylacrylat, Laurylmethacrylat, Palmitylmethacrylat und Stearylmethacrylat, Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Isopropylmaleinat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat und Hydroxyhexylacrylat und -methacrylat.

Geeignete Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid und Ölsäureamid. Von den Nitrilen monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren kommen insbesondere Acrylnitril und Methacrylnitril in Betracht.

Geeignete Chlorcarbonsäuren der Gruppe (b) sind beispielsweise Chloressigsäure, 2-Chlorpropionsäure, 2-Chlorbuttersäure, Dichloressigsäure und 2,2'-Dichlorpropionsäure.

Als Verbindungen der Gruppe (b) kommen außerdem Glycidylverbindungen in Betracht, die mit Hilfe der Formel



in der

X = -NH₂, -OMe, -OR

35 Me= H, Na, K, Ammonium und

R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeuten,

charakterisiert werden können. Einzelne Verbindungen der Formel I sind beispielsweise Glycidylsäure, ihre Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium- oder Calciumsalze, Glycidylsäureamid und Glycidylsäureester wie Glycidylsäuremethylester, Glycidylsäureethylester, Glycidylsäure-n-propylester, Glycidylsäure-n-butylester, Glycidylsäureisobutylester, Glycidylsäure-2-ethylhexylester, Glycidylsäure-2-hydroxypropylester und Glycidylsäure-4-hydroxybutylester. Von den Verbindungen der Formel I kommen vorzugsweise Gly-

cidylsäure, ihre Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder Glycidylsäureamid in Betracht.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Gruppe (b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure oder auch Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder Methacrylsäure und Maleinsäure in jeweils beliebigen Verhältnissen.

Als Verbindungen der Gruppe (c) kommen mindestens bifunktionelle Vernetzer in Betracht, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Epihalogenhydrine, insbesondere Epichlorhydrin, sowie α,ω -Bis-(chlorhydrin)polyalkylenglykolether und die daraus durch Behandlung mit Basen erhältlichen α,ω -Bis(epoxyde) von Polyalkylenglykolethern. Die Chlorhydrinether werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Polyalkylenglykole im Molverhältnis 1 zu mindestens 2 bis 5 mit Epichlorhydrin umsetzt. Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polybutylenglykole sowie Blockcopolymerisate von C_2 - bis C_4 -Alkylenoxyden. Die mittleren Molmassen (M_w) der Polyalkylenglykole betragen z.B. 200 bis 6000 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 300 bis 2000 g/mol. α,ω -Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykolether dieser Art werden beispielsweise in der zum Stand der Technik angegebenen US-A-4 144 123 beschrieben. Wie darin ebenfalls angegeben ist, entstehen aus den Dichlorhydrinethern durch Behandlung mit Basen die entsprechenden Bisglycidylether.

Außerdem eignen sich als Vernetzer α,ω -Dichlorpolyalkylenglykole, die beispielsweise als Vernetzer aus der EP-B-0 025 515 bekannt sind. Sie sind dadurch erhältlich, daß man zwei- bis vierwertige Alkohole, vorzugsweise alkoxylierte zwei- bis vierwertige Alkohole entweder

1. mit Thionylchlorid unter HCl-Abspaltung und nachfolgender katalytischer Zersetzung der chlorsulfonylierten Verbindungen unter Schwefeldioxidabspaltung umgesetzt oder
2. mit Phosgen unter HCl-Abspaltung in die entsprechenden Bis-chlorkohlensäureester überführt und daraus anschließend durch katalytische Zersetzung unter Kohlendioxidabspaltung α,ω -Dichlorether erhält.

Als Alkoholkomponente werden vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Glykole eingesetzt, die mit 1 bis 100, insbesondere 4 bis 40 Mol Ethylenoxid pro Mol Glykol zur Reaktion gebracht werden.

5

Andere geeignete Vernetzer sind α,ω - oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan. Beispiele für weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens drei-

- 10 wertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxilierte oder propoxilierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxilierte und/oder propoxi-
- 15 lierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der oben angegebenen DE-C-2 916 356 bekannt. Außerdem eignen sich Vernetzer, die blockierte Isocyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Solche Vernetzer sind bekannt, vgl. bei-
- 20 spielsweise DE-A-4 028 285, sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl. US-A-3 977 923. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung zu verwenden.

25

Die wasserlöslichen Kondensationsprodukte sind dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Gruppe (a) mit den Verbindungen der Gruppen (b) und (c) umsetzt. Diese Umsetzung kann in der Weise durchgeführt werden, daß man zunächst die Verbindungen der

- 30 Gruppen (a) und (b) zur Reaktion bringt und erst danach die Verbindungen der Gruppe (c) zusetzt. Man kann jedoch auch die Verbindungen (b) und (c) gleichzeitig mit den Verbindungen (a) umsetzen. Bei der zweistufigen und bei der einstufigen Reaktionsführung arbeitet man in der Regel - damit die Reaktionen ausrei-
- 35 chend schnell ablaufen - bei höheren Temperaturen, z.B. in dem Temperaturbereich von 10 bis 200°C, vorzugsweise 30 bis 90°C. Bei der Umsetzung entstehen wasserlösliche Kondensationsprodukte, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Kon-
- 40 densationsprodukte kann bis zu 100 Pas betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 200 bis 2000 mPas (gemessen in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C).

- Die Komponenten (a), (b) und (c) können in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden. Um jedoch direkt anwendbare wasserlösliche Kondensationsprodukte zu erhalten, setzt man die Verbindungen (a) und (b) in einem solchen Verhältnis ein, daß in dem Umsetzungs-
- 45

produkt aus (a) und (b) noch 20 bis 99, vorzugsweise 30 bis 85 % der primären und sekundären Aminogruppen von (a) unverändert bleiben. Die Verbindungen (c) werden, bezogen auf die Verbindungen (a) vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:0,001 bis 1:10, 5 insbesondere 1:0,05 bis 1:2 eingesetzt.

Bei dem Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Kondensationsprodukte setzt man gemäß einer Ausführungsform die Verbindungen der Gruppe (a) mit den Verbindungen der Gruppe (b) um und 10 läßt die Umsetzungsprodukte anschließend mit den Verbindungen (c) zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten abreagieren, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben. Die Verbindungen (b) und (c) können jedoch auch gleichzeitig mit den Verbindungen der Gruppe (a) umgesetzt 15 werden. Diejenigen Verbindungen der Gruppe (b), die eine monoethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, reagieren bei beiden Verfahrensvarianten mit den Verbindungen der Gruppe (a) nach Art einer Michael-Addition, während Chlorcarbonsäuren und die obengenannten Glycidylverbindungen der Formel I über die 20 Chlorgruppe oder die Epoxidgruppe mit den primären oder sekundären Aminogruppen der Verbindungen der Gruppe (a) reagieren.

Die oben beschriebenen wasserlöslichen Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der 25 Herstellung von Papier eingesetzt. Sie werden dabei dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% zugesetzt, jeweils bezogen auf die Feststoffe. Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte haben gegenüber den bekannten, ähnlich aufgebauten Kondensationsprodukten, z.B. solchen, 30 die durch Kondensieren von (a) und (c) erhältlich sind, den Vorteil, daß sie bei der Papierherstellung im sauren pH-Bereich auch bei Einsatz höherer Alaunmengen, z.B. von mindestens 3 Gew.-% Alaun, sehr wirksam sind.

35 Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte können zur Herstellung sämtlicher Papier-, Pappe- und Kartonqualitäten eingesetzt werden, z.B. Papiere für den Zeitungsdruck (Hochdruck/Offset-Druck), sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Zur 40 Herstellung solcher Papiere verwendet man als Hauptrohstoffkomponente Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff, die jeweils kurz- bzw. langfaserig sein können. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommt auch Zellstoff 45 und Holzstoff in Betracht, der in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet wird und

10

aufgrund der nicht vollständig entfernten Verunreinigungen vom Aufschluß her noch Stoffe enthält, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstoff-freie als auch füllstoff-haltige Papiere
5 hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt im Papier kann bis maximal 30 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoff. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, Kreide, Talkum, Titandioxid, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der ge-
10 nannten Füllstoffe. Sofern Füllstoffe enthaltende Papiere hergestellt werden, stellt man zunächst eine wäßrige Anschlammung von Faserstoff und Füllstoff her.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gew.-%. Die Viskositäten wurden in wäßriger Lösung in einem Brookfield-Viskosimeter
15 bei einer Konzentration von 20 Gew.-% und einer Temperatur von 20°C gemessen, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

20

Nach der in der US-A-4 144 123 angegebenen Vorschrift wird durch Kondensieren von Adipinsäure mit einem Gemisch aus Ethylenpropylentriamin und Ethylendipropylentetraamin ein Polyamidoamin hergestellt und anschließend mit Ethylenimin gepfropft. Das Polyami-
25 doamin enthält pro basischer Stickstoffgruppierung 3 Ethylenimin-einheiten aufgepfropft.

In einem 2 l fassenden Kolben, der mit Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet
30 ist, werden 990 g einer 37,5 %igen wäßrigen Lösung des oben beschriebenen Polyamidoamins vorgelegt und mit 53 g Acrylsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird gerührt und 3 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur von 80°C gehalten. Danach entnimmt man dem Kolben 451 g des Additionsproduktes des mit Ethylenimin ge-
35 pfropften Polyamidoamins an Acrylsäure, gibt 300 g Wasser zu und legt die wäßrige Lösung des Additionsproduktes in einem 1 l fassenden Kolben vor, erhitzt den Kolbeninhalt auf eine Temperatur von 70°C und fügt unter Rühren 82,7 ml einer 21,7 %igen wäßrigen Lösung des α,ω -Bischlorhydrinethers eines Polyethylenoxids der
40 Molmasse 400 zu und rührt das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei einer Temperatur von 70°C. Das Reaktionsgemisch wird dabei soweit vernetzt, bis es eine Viskosität von 830 mPas (gemessen an Proben bei 20°C und einer Konzentration von 20 Gew.-%) hat.

45

Beispiel 2

In einem 4 l fassenden Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter einer Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, werden 1098 g Polyethylenimin einer mittleren Molmasse (M_w) von 20 000 vorgelegt und mit 921 g Wasser verdünnt. Man fügt dann 263 g Acrylsäure zu und erhitzt das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf eine Temperatur von 80°C.

- 10 351,8 g des oben beschriebenen Michael-Additionsprodukts von Polyethylenimin an Acrylsäure werden in einem mit einem Rührer, Rückflußkühler und Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestatteten Kolben vorgelegt, mit 448 g Wasser verdünnt und auf eine Temperatur von 70°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man innerhalb von 120 Minuten 29,3 ml einer 21,7 %igen wäßrigen Lösung des Bischlorhydrinethers eines Polyalkylenglykols einer mittleren Molmasse von 400 zu und rührt das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei einer Temperatur von 70°C. Dem Reaktionsgemisch werden Proben entnommen, um den Fortschritt der
- 20 Reaktion zu kontrollieren. Sobald das Reaktionsgemisch eine Viskosität von 1700 mPas (bestimmt bei 20°C in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung) hat, wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und es kann direkt als Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung eingesetzt werden.

25

Beispiel 3

- Nach der in Beispiel 2 angegebenen Vorschrift setzt man 762 g einer 48,2 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenimins mit einer
- 30 mittleren Molmasse von 2000 g pro Mol mit 205 g Acrylsäure bei einer Temperatur von 80°C um und gibt anschließend 914 g einer 21,7 %igen wäßrigen Lösung des Bischlorhydrinethers von Polyethylenglykol einer mittleren Molmasse von 400 zu. Man erhält eine wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 22,7 % und einer
- 35 Viskosität von 570 mPas (bestimmt in 20 %iger wäßriger Lösung bei 20°C).

Beispiel 4

- 40 Wie in Beispiel 2 angegeben, setzt man 871 g einer 48,2 %igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenimins der mittleren Molmasse von 2000 g pro Mol mit 120 g Acrylsäure bei einer Temperatur von 80°C um und vernetzt anschließend das Michael-Additionsprodukt von Polyethylenimin an Acrylsäure durch Zugabe von 1034 g einer
- 45 21,7 %igen wäßrigen Lösung des Bischlorhydrinethers eines Polyalkylenglykols der mittleren Molmasse 1500 g pro Mol. Man erhält eine 23,7 %ige wäßrige Lösung eines Kondensationsprodukts, das in

12

20 %iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 970 mPas hat.

Beispiel 5

5

433 g des im Beispiel 2 beschriebenen Michael-Additionsproduktes von Polyethylenimin an Acrylsäure werden mit 725 g Wasser verdünnt und durch Zugabe von 115 ml einer 21,6 %igen wäßrigen Lösung eines α,ω -Bischlorhydrinethers von Polyethylenglykol einer mittleren Molmasse von 400 bei einer Temperatur von 70°C soweit vernetzt, daß die Viskosität des Reaktionsgemisches, gemessen in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C, 1000 mPas beträgt. Um eine weitere Vernetzung des Kondensationsproduktes zu stoppen, setzt man 0,5 ml einer 50 %igen wäßrigen Lösung von Hydroxylammonium-15 sulfat und 2 ml einer 50 %igen wäßrigen Lösung von Natriumbisulfid zu. Der pH-Wert des Kondensationsproduktes wird anschließend auf 8 eingestellt.

Beispiel 6

20

Nach der im Beispiel 2 angegebenen Vorschrift stellt man ein Michael-Additionsprodukt aus Acrylsäure und einem Polyethylenimin der mittleren Molmasse von 2000 im Gewichtsverhältnis 1:7 her. 351 g des Additionsproduktes und 448 g Wasser werden anschließend 25 durch Zugabe von 331,7 ml einer 21 %igen wäßrigen Lösung eines Bischlorhydrinethers eines Polyethylenglykols der mittleren Molmasse 400 vernetzt. Die Kondensationsreaktion wird soweit geführt, bis eine 20 %ige wäßrige Lösung des Kondensationsproduktes bei 20°C eine Viskosität von 640 mPas hat.

30

Kondensationsprodukt A

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wird ein handelsübliches Kondensationsprodukt, das nach Beispiel 3 der US-A-4 144 123 erhältlich ist, getestet. Hierbei handelt es sich um ein mit Ethy-35 lenimin gepfropftes Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether vernetzt ist.

Anwendungstechnische Prüfungen

40 Bestimmung der Entwässerungszeit: 1 l der zu prüfenden Papiersstoff suspension wird jeweils in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Zeit, die für verschiedene Auslaufvolumina ermittelt wird, wird als Kriterium für die Entwässerungsgeschwindigkeit der jeweils untersuchten Stoff suspension gewertet. Die Entwässerungszeiten wurden nach einem Durchlauf von 700 ml Wasser 45 ermittelt.

13

Optische Durchlässigkeit des Siebwassers

Sie wird mit Hilfe eines Photometers bestimmt und ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wird in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die optische Durchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention.

Beispiele 7 bis 14 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Aus 67 Teilen TMP-Stoff und 33 Teilen unbedrucktem Zeitungsdruck-
10 papier wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g pro Liter hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe wurde unter Zugabe von Schwefelsäure auf 4,8 eingestellt. Diese Pulpe wurde in mehrere Portionen geteilt, die mit den in der Tabelle angegebenen Mengen an Alaun versetzt wurden. Der pH-Wert sämtlicher Proben betrug 4,8
15 und wurde entweder durch Zugabe von Schwefelsäure bzw. Natronlauge korrigiert. Zu den Proben wurden dann die in der Tabelle angegebenen Kondensationsprodukte gemäß den Beispielen bzw. das Kondensationsprodukt A zugesetzt und die Entwässerungszeit und optische Durchlässigkeit des Siebwassers bestimmt. Die dabei er-
20 haltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben. Die Kondensationsprodukte wurden in allen Fällen in einer Menge von 0,02 %, bezogen auf die Feststoffe der Pulpe zugesetzt.

25

30

35

40

45

Tabelle

Entwässerungszeit [sec]		Alaungehalt [%]									
Bsp.	Vgl.Bsp. Zusatz zum Papierstoff erhalten nach Beispiel	3	4	5	6	0	2	4	6	8	10
7	-					62	61	81	79	46	47
8	-					59	61	82	83	49	49
9	-					59	64	82	87	47	47
10	-					60	62	83	80	53	48
-	1					54	61	91	98	57	63
-	2					117	98	115	138	69	75
Optische Durchlässigkeit des Siebwassers [%]											
Bsp.	Vgl.Bsp. Kondensationsprodukt erhalten nach Beispiel	3	4	5	6	0	2	4	6	8	10
11	-	Polymer 3				58	57	62	64	60	58
12	-	Polymer 4				60	57	61	61	60	58
13	-	Polymer 5				59	57	62	59	58	58
14	-	Polymer 6				57	56	60	61	57	56
-	3	Kondensationsprodukt A				62	56	53	51	48	50
-	4	-				31	37	44	39	42	40

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthal-
 5 tendenden Verbindungen und mindestens bifunktionellen Vernet-
 zern, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch
 Umsetzung von
- (a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin
 10 gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mi-
 schungen der genannten Verbindungen mit
- (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen,
 15 Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesät-
 tigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidyl-
 verbindungen der Formel
- $$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{X} \\
 \diagdown \quad \diagup \quad \parallel \\
 \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O}
 \end{array}
 \quad (\text{I}) \quad ,$$
- 20
- in der
 X = -NH₂, -OMe, -OR
 Me = H, Na, K, Ammonium und
 25 R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl
 bedeuten,
 und
- (c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktio-
 30 nelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin-
 oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,
- zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in
 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von
 35 mindestens 100 mPas haben.
2. Wasserlösliche Kondensationsprodukte nach Anspruch 1, dadurch
 gekennzeichnet, daß man die Verbindungen (a) und (b) in einem
 solchen Verhältnis einsetzt, daß in dem Umsetzungsprodukt aus
 40 (a) und (b) noch 20 bis 99 % der primären und sekundären Ami-
 nogruppen von (a) unverändert bleiben und daß man die Verbin-
 dungen (c) im Gewichtsverhältnis (a) : (c) von 1 : 0,001 bis
 1 : 10 einsetzt.
- 45 3. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Kondensations-
 produkte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 man die Verbindungen (a) mit den Verbindungen (b) umsetzt und

16

die Umsetzungsprodukte anschließend mit den Verbindungen (c) zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten reagieren läßt, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.

5

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen (b) und (c) gleichzeitig mit den Verbindungen (a) umsetzt.

- 10 5. Verwendung der Kondensationsprodukte nach Anspruch 1 oder 2 als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/03573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C08G73/02 D21H17/55 D21H17/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 332 967 (BAYER AG) 20 September 1989 see claims 1,6,10 ---	1-5
A	DE,A,37 21 057 (BAYER AG) 5 January 1989 see claims 1,3,6 ---	1-5
A	US,A,4 144 123 (SCHARF ET AL.) 13 March 1979 cited in the application see claim 1 ---	1-5
A	US,A,4 730 022 (WILLIS) 8 March 1988 see claim 1 ---	1-5
A	US,A,3 293 195 (GREER) see claims 1-19 ---	1-5
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 1994

Date of mailing of the international search report

25. 03. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/EP 93/03573

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 094 084 (SANDOZ S.A.) 4 February 1972 see claims 1-4 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nal Application No

PCT/EP 93/03573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0332967	20-09-89	DE-A- 3808741 JP-A- 2006530 US-A- 4975499	28-09-89 10-01-90 04-12-90
DE-A-3721057	05-01-89	NONE	
US-A-4144123	13-03-79	DE-A- 2434816 AT-B- 350272 AU-A- 8280075 BE-A- 831481 CA-A- 1058794 CH-A- 616170 DE-A,C 2515760 FR-A,B 2330799 GB-A- 1509967 JP-C- 1121468 JP-A- 51084895 JP-B- 57005813 NL-A- 7508636 SE-B- 450958 SE-A- 7508201	05-02-76 25-05-79 13-01-77 19-01-76 17-07-79 14-03-80 21-10-76 03-06-77 10-05-78 12-11-82 24-07-76 02-02-82 21-01-76 17-08-87 20-01-76
US-A-4730022	08-03-88	NONE	
US-A-3293195		NONE	
FR-A-2094084	04-02-72	BE-A- 768202 CH-A- 541595 DE-A,B,C 2127082 GB-A- 1341058 NL-A- 7107619 SE-B- 390647 SE-B- 376622 US-A- 3753931	03-11-71 31-10-73 09-12-71 19-12-73 07-12-71 03-01-77 02-06-75 21-08-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03573

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0332967	20-09-89	DE-A- 3808741 JP-A- 2006530 US-A- 4975499	28-09-89 10-01-90 04-12-90
DE-A-3721057	05-01-89	KEINE	
US-A-4144123	13-03-79	DE-A- 2434816 AT-B- 350272 AU-A- 8280075 BE-A- 831481 CA-A- 1058794 CH-A- 616170 DE-A, C 2515760 FR-A, B 2330799 GB-A- 1509967 JP-C- 1121468 JP-A- 51084895 JP-B- 57005813 NL-A- 7508636 SE-B- 450958 SE-A- 7508201	05-02-76 25-05-79 13-01-77 19-01-76 17-07-79 14-03-80 21-10-76 03-06-77 10-05-78 12-11-82 24-07-76 02-02-82 21-01-76 17-08-87 20-01-76
US-A-4730022	08-03-88	KEINE	
US-A-3293195		KEINE	
FR-A-2094084	04-02-72	BE-A- 768202 CH-A- 541595 DE-A, B, C 2127082 GB-A- 1341058 NL-A- 7107619 SE-B- 390647 SE-B- 376622 US-A- 3753931	03-11-71 31-10-73 09-12-71 19-12-73 07-12-71 03-01-77 02-06-75 21-08-73